

⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑪ DE 31 30 633 A1

⑥ Int. Cl. 3:

C07D 487/04

A 01 N 43/90

DE 31 30 633 A1

⑩ Aktenzeichen:

P 31 30 633.0

⑪ Anmeldetag:

1. 8. 81

⑫ Offenlegungstag:

17. 2. 83

⑬ Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

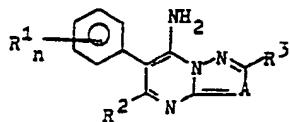
⑭ Erfinder:

Eicken, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 6706 Wachenheim, DE;
Scheib, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6701 Schauernheim, DE;
Theobald, Hans, Dipl.-Chem. Dr.; Pommer, Ernst-Heinrich,
Dr. Biol., 6703 Limburgerhof, DE; Ammermann, Eberhard,
Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

neigentum

⑮ 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine und diese enthaltende Fungizide

7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel



worin R¹ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls substituiert sind, R² und R³ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, n 1 oder 2, A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei R⁴ die Bedeutung von R² hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxicarbonyl und zusammen mit R³ eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet und diese enthaltende Fungizide.

(31 30 633)

DE 31 30 633 A1

BEST AVAILABLE COPY

01.06.81

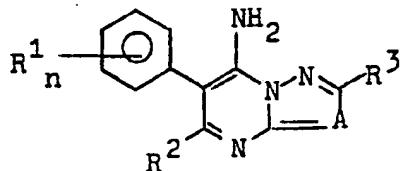
BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/035319

Patentansprüche

1. 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel

5



10

worin

R¹ gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxi substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi, Arylalkylthio, mit dem Phenylring

15

anneliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxi, Halogen oder Cyano substituiert sind,

n 1 oder 2

20

R² und R³ Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei

R⁴ die Bedeutung von R² hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxicarbonyl oder zusammen mit R³ eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

25

2. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes Benzylcyanid der Formel

30

404/81 Sws/Kl 31.07.1981

35

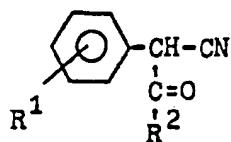
Sws

01-08-01

BASF Aktiengesellschaft

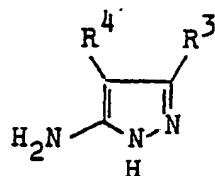
- 2 -

O.Z. 0050/035319



5

in der R¹ und R² die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit einem 5(3)-Aminopyrazol der Formel



10

oder mit einem 5(3)-Amino-1,2,4-triazol der Formel



15

in welcher R³ und R⁴ die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

20

3. Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin gemäß Anspruch 1.

25

30

35

O 1 0 0 - 0 1
- 3 -

BASF Aktiengesellschaft

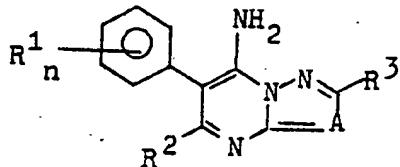
O.Z. 005C/035319

7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine und diese enthaltende Fungizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 7-Amino-azolo-
5 [1,5-a]pyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende Fungizide.

Es ist bekannt, daß 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine pharmakologische Eigenschaften besitzen (FR-PS 2 448 542;
10 DD-PS 99 794; DD-PS 55 956; J. pharm. Soc. Japan 84 (1964), S. 1113-1118).

Es wurde nun gefunden, daß neue 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel

15

I

20

worin

R¹ gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxi substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi,
25 Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxi, Halogen oder Cyano substituiert sind,

n 1 oder 2,**R²** und **R³** Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,**A** ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeuten, wobei**R⁴** die Bedeutung von **R²** hat und zusätzlich Halogen, Cyano, oder Alkoxicarbonyl oder zusammen mit **R³** eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu zwei Doppel-**35**

01-08-01
4

BASF Aktiengesellschaft

-2-

O.Z. 0050/035319

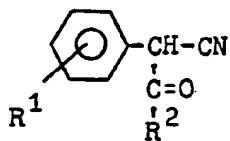
bindungen bedeutet,
 eine gute fungizide Wirkung, insbesondere gegen Phycomyceten
 haben.

- 5 Unter den Resten R¹ sind beispielsweise gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxi substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₁₂-Alkoxi, Cyano, C₃-C₈-Cycloalkyl, Aryl (Phenyl), Aryloxi (Phenyloxi), Arylthio (Phenylthio), Arylalkyl (Benzyl), Arylalkyloxi (Benzyl), Arylalkylthio (Benzylthio) mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxi, Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können, zu verstehen.

- Unter den Resten R², R³ und R⁴ in der Bedeutung von R² ist beispielsweise Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxi substituiertes Phenyl zu verstehen. Darüber hinaus kann R⁴ Chlor, Brom, Cyan oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl bedeuten oder zusammen mit R³ eine gegebenenfalls bis zu zwei Doppelbindungen enthaltende C₃-C₄-Alkylenkette bedeuten. Unter Alkyl oder Alkyl einer Alkoxigruppe bei den Resten R¹, R², R³ und R⁴ ist je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl und ihre Isomeren zu verstehen.

- Es wurde ferner gefunden, daß man 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel I erhält, indem man substituierte Benzylcyanide der Formel

35



II,

01.06.61
5

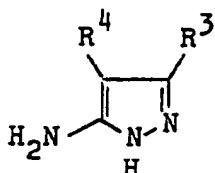
BASF Aktiengesellschaft

- 3 -

O.Z. 0050/035319

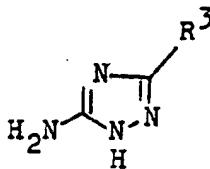
in welcher R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit 5(3)-Aminopyrazolen der Formel

5



III,

10



IV,

15

in welcher R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt.

20

Die Umsetzung kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glycole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.

25

30

35

Die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels oder Verdünnen mit Wasser als kristalline, meist sehr reine Verbindungen isoliert. Bei Verwendung von niederen Alkansäuren als Lö-

01.06.81
6

BASF Aktiengesellschaft

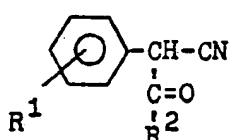
- X -

O.Z. 0050/035319

5 sungsmitteln ist es zweckmäßig, gegebenenfalls nach teilweise Verdampfen der Alkansäure, die Reste der Alkan-
 säure durch Zugabe von wäßrigem Alkali zu neutralisieren,
 wobei die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine meist in
 sehr reiner Form auskristallisieren.

Die für die Herstellung der 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine benötigten substituierten Benzylcyanide der Formel

10



II,

15 sind teilweise bekannt oder können nach bekannten Methoden aus Benzylcyaniden und Carbonsäureestern mit Alkalialkoholaten oder Alkalihydriden hergestellt werden (J. Amer. Chem. Soc. 73, (1951) S. 3766).

20 Allgemeine Herstellungsvorschrift für die substituierten Benzylcyanide der Formel II

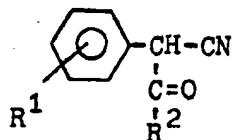
1,5 Mol Natriumalkoholat wird in 1 l Toluol eingetragen und anschließend 1,0 Mol eines Benzylcyanids und dann 2,0 Mol eines Carbonsäureesters unter Rühren zugetropft, 25 wobei die Temperatur auf 40 bis 50°C ansteigt. Nach 2-stündigem Nachrühren bei 75 bis 80°C wird abgekühlt und mit 2 l Wasser versetzt. Aus der wäßrigen Phase isoliert man nach zweimaligem Waschen mit 0,2 l Toluol durch Ansäuern mit halbkonzentrierter (etwa 50 Gew.-%) Schwefelsäure auf 30 pH 2 das substituierte Benzylcyanid der Formel II (Ausbeuten: 70 bis 90 %).

Auf diese Weise können folgende substituierten Benzylcyanide der Formel

BASF Aktiengesellschaft

- 5 -

O.Z. 0050/035319



5 hergestellt werden:

	R ¹	R ²	Fp. (°C)
10	2-CH ₃	H	89
	3-CH ₃	H	119
	4-C(CH ₃) ₃	H	169
	3-CH ₃ O	H	102
	3-Cl	H	178
	4-Cl	H	164
	4-Br	H	176
15	3-CF ₃	H	107
	3-CF ₃	CH ₃	82
	3-C ₆ H ₅ O	H	45
	4-C ₂ H ₅	H	90
	4-C ₆ H ₁₃ O	H	116
20	4-IC ₃ H ₇	H	84
	(3)		
	(4)	H	205
	3,4-Cl ₂	H	170
25	2-CH ₃ , 4-C(CH ₃) ₃	H	120
	4-C ₆ H ₅	H	228
	4-C ₆ H ₅ CH ₂ -O	H	188
	4-(ClCH ₂ CH(CH ₃)CH ₂)	H	81
	2,4-Cl	H	166
30	4-CN	H	222
	R ¹ 	= β-Naphthyl	H
35	R ¹ 	= α-Naphthyl	H

01-09-01

8

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

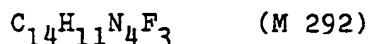
O.Z. 0050/055319

Die folgenden Beispiele betreffen die Herstellung der neuen Wirkstoffe.

Beispiel 1

5

21,3 g m-Trifluormethyl-2-formyl-benzylcyanid und 9,7 g 3(5)-Amino-5(3)-methylpyrazol werden in 100 ml Eisessig 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz mit 500 ml Wasser verdünnt und mit 2 n NaOH-Lösung auf pH 5 bis 6 eingestellt, wobei ein öliges Produkt ausfällt, das nach Anreiben kristallisiert. Nach Absaugen der Kristalle, mehrfachen Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum bei 50°C erhält man 25,0 g 7-Amino-2-methyl-6-(3'-trifluormethylphenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin vom Fp. 176°C (Verbindung 10).



	C	H	N
ber.:	57,54	3,79	19,17
gef.:	57,6	3,9	18,9

Beispiel 2

25 10,5 g p-tert.-Butyl-2-formyl-benzylcyanid und 4,8 g 3(5)-Amino-5(3)-methylpyrazol werden in 40 ml Dimethylformamid 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 150 ml Wasser zugetropft. Nach dem Absaugen der Kristalle, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum bei 30 50°C erhält man 11,3 g 7-Amino-2-methyl-6-(4'-tert.butyl-phenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin vom Fp. 218°C (Verbindung 5).

01-08-81

9

BASF Aktiengesellschaft

- 7 -

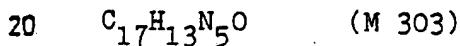
O.Z. 0050/035319



	C	H	N
ber.:	72,83	7,19	19,98
5 gef.:	72,8	7,1	19,9

Beispiel 3

11,8 g m-Phenoxy-2-formylbenzylcyanid und 4,3 g 3-Amino-
 10 triazol werden in 40 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluß
 erhitzt, nach dem Abkühlen mit 300 ml Wasser versetzt und
 mit 2 n NaOH auf pH 6 eingestellt. Die ausgefallenen
 Kristalle werden abgesaugt und getrocknet (14,1 g). Nach
 Lösen in 30 ml heißem Dimethylformamid abkühlen, Fällen
 15 mit 10 ml Methanol, Waschen der abgesaugten Kristalle
 mit weiterem Methanol und Trocknen erhält man 9,6 g
 7-Amino-6-(3'-phenoxyphenyl)-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin
 vom Fp. 248-250°C (Verbindung 44).



	C	H	N
ber.:	67,32	4,32	23,09
gef.:	67,8	4,2	22,9

25 Nach den oben beschriebenen Verfahren werden folgende
 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine hergestellt.

30

35

01-06-01

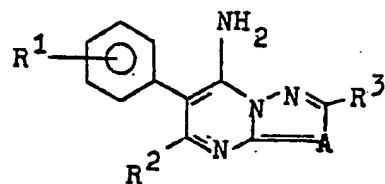
10

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/035319

5



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp. (°C)
10	1 3-CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	212
	2 3,4(CH ₃ O) ₂	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	188
	3 2-CH ₃	H	CH ₃	H	CR ⁴	224
	4 3-CH ₃	H	CH ₃	H	CR ⁴	158
	5 4-C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	H	CR ⁴	218
	6 3-CH ₃ O	H	CH ₃	H	CR ⁴	124
15	7 3-Cl	H	CH ₃	H	CR ⁴	174
	8 4-Cl	H	CH ₃	H	CR ⁴	168
	9 4-Br	H	CH ₃	H	CR ⁴	171
	10 3-CF ₃	H	CH ₃	H	CR ⁴	176
	11 3-C ₆ H ₅ O	H	CH ₃	H	CR ⁴	173
	12 4-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	CR ⁴	150
20	13 4-H ₁₃ C ₆ O	H	CH ₃	H	CR ⁴	132
	14	H	CH ₃	H	CR ⁴	328
	15 4-1C ₃ H ₇	H	CH ₃	H	CR ⁴	162
	16 3,4-Cl ₂	H	CH ₃	H	CR ⁴	160
	17 4-C(CH ₃) ₃ ; 2-CH ₃	H	CH ₃	H	CR ⁴	238
	18 4-C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	CR ⁴	197
25	19 4-C ₆ H ₅ -CH ₂ O	H	CH ₃	H	CR ⁴	160
	20 4-(ClCH ₂ CH(CH ₃)CH ₂)	H	CH ₃	H	CR ⁴	168
	21 2,4-Cl ₂	H	CH ₃	H	CR ⁴	245
	22 3-CF ₃	H	<u>H</u> C ₆ H ₅		CR ⁴	184
	23 3-CF ₃	H	CH=CH-CH=CH		CR ⁴	243
	24 4-C(CH ₃) ₃	H	CH=CH-CH=CH		CR ⁴	248
30	25 4-CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	200
	26 3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	CR ⁴	166

01-06-81

M

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/035319

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp. (°C)
27	4-C(CH ₃) ₃	H	H	H	CR ⁴	210
28	3-CF ₃	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	CR ⁴	273
29	3-CF ₃	CH ₃	H	CO ₂ C ₂ H ₅	CR ⁴	196
5 30	4-C(CH ₃) ₃	H	H	C ₆ H ₅	CR ⁴	231
31	4-CN	H	CH ₃	H	CR ⁴	229
32	4-C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	Br	CR ⁴	258
33	4-C(CH ₃) ₃	H	-(CH ₂) ₃ -			
10 34	 = α-Naphthyl	H	CH ₃	H	CR ⁴	242
	R ¹					
35	 = α-Naphthyl	H	CH ₃	H	CR ⁴	211
36	2-CH ₃	H	H	-	N	252
15 37	3-CH ₃	H	H	-	N	222
38	3-CH ₃ O	H	H	-	N	246
39	3-CF ₃	H	H	-	N	280
40	3-CF ₃	CH ₃	H	-	N	
41	4-C(CH ₃) ₃	H	H	-	N	327
20 42	3-Cl	H	H	-	N	282
43	4-Br	H	H	-	N	303
44	3-C ₆ H ₅ O	H	H	-	N	250
45	4-Cl	H	H	-	N	257
46	4-C ₂ H ₅	H	H	-	N	268
25 47	4-C(CH ₃) ₃ ; 2-CH ₃	H	H	-	N	288
48	4-C ₆ H ₅	H	H	-	N	300
49	4-H ₁₃ C ₆ -O	H	H	-	N	256
50	4-i-C ₃ H ₇	H	H	-	N	272
51	3,4-Cl ₂	H	H	-	N	284
30 52	2,4-Cl ₂	H	H	-	N	283
53	4(ClCH ₂ CH(OH ₃)CH ₂)	H	H	-	N	217
54	4-C ₆ H ₅ CH ₂ -O	H	H	-	N	268

01-06-81
12

BASF Aktiengesellschaft

- 10 -

O.Z. 0050/035319

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp. (°C)
55	4-CN	H	H	-	N	345
56	4-C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	-		
57	4-C(CH ₃) ₃	H	C ₆ H ₅	-	N	370
58	4-C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	242
59	4-C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CR ⁴	168
60	4-C(CH ₃) ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CR ⁴	192
61	4(4'-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄ CH ₂ O)	H	CH ₃	H	CR ⁴	207

10

Die neuen Wirkstoffe zeigen eine starke fungitoxische Wirk-
 samkeit gegen phytopathogene Pilze, insbesondere aus der
 Klasse der Phycomyceten. Die neuen Verbindungen sind daher
 beispielsweise geeignet zur Bekämpfung von Phytophthora
 infestans an Tomaten und Kartoffeln, Phytophthora parasi-
 tica an Erdbeeren, Phytophthora cactorum an Äpfeln, Pseu-
 doperonospora cubensis an Gurken, Pseudoperonospora humuli
 an Hopfen, Peronospora destructor an Zwiebeln, Peronospora
 sparsa an Rosen, Peronospora tabacina an Tabak, Plasmopara
 viticola an Reben, Plasmopara halstedii an Sonnenblumen,
 Sclerospora macrospora an Mais, Bremia lactucae an Salat,
 Mucor mucedo an Früchten, Rhizopus nigricans an Rüben,
 Erysiphe graminis an Getreide, Uncinula necator an Reben,
 Podophaea leucotricha an Äpfeln, Sphaerotheca fuliginea
 an Rosen, Erysiphe cichoriacearum an Gurken. Die fungiziden
 Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff,
 vorzugsweise 0,5 bis 90 %. Die Aufwandmengen liegen je nach
 Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 und 5 kg Wirk-
 stoff je ha.

30

Die neuen Wirkstoffe können auch zusammen mit anderen Wirk-
 stoffen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulato-
 ren und Fungiziden oder auch mit Düngemitteln vermischt und
 ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der

35

BASF Aktiengesellschaft

- 14 -

O.Z. 0050/035319

- Mischung mit Fungiziden auch eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist
- 5 größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten. Eine besonders günstige Vergrößerung des Wirkungsspektrums wird mit folgenden Fungiziden erzielt:
- 10 Manganethylenbisdithiocarbamat
 Mangan-Zinkethylenbisdithiocarbamat
 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat)
 N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
 N-Trichlormethyl-phthalimid
 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol
- 15 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol
 2-Rhodanmethylenthiobenzthiazol
 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol
 2,3-Dichlor-6-methyl-1,4-oxathiin-5-carbonsäureanilid
 2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid
- 20 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid
 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid
 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäure-amid
- 25 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin
 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion.
- 30 Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfundungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

BASF Aktiengesellschaft

- 12 -

O.Z. 0050/035319

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen kombiniert werden können sind beispielsweise:

- Dithiocarbamate und deren Derivate, wie
- 5 Ferridimethyldithiocarbamat
- Zinkdimethyldithiocarbamat
- Zinkethylenbisdithiocarbamat
- Tetramethylthiuramdisulfide
- Zink-(N,N-propylen-bis-dithiocarbamat)
- 10 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und
- N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid

- Nitroderivate, wie
- 15 Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat
- 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat
- 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat

- heterocyclische Strukturen, wie
- 20 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat
- 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin
- 0,0-Diethyl-phthalimidophosphonothioat
- 5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol)
- 25 2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon
- 2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin
- 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester
- 4-(2-Chlorphenylhydrazone)-3-methyl-5-isoxazolon
- Pyridin-2-thio-1-oxid
- 30 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz
- 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid
- 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin
- 2-(Furyl-(2))-benzimidazol

Dokument

15

BASF Aktiengesellschaft

- 13 -

O.Z. 0050/035319

- 1 Piperazin-1,4-di-yl-bis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid
 2-(Thiazolyl-(4)-benzimidazol
 5 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin
 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol
 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
 sowie verschiedene Fungizide, wie
 Dodecylguanidinacetat
- 10 3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxyhexyl)-2-hydroxyethyl)-glutarimid
 Hexachlorbenzol
 N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid
- 15 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
 2-Methyl-benzoësäure-anilid
 2-Jod-benzoësäure-anilid
 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan
- 20 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze
 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol
- 25 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol
 α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol.

Die neuen Wirkstoffe werden beispielsweise in Form von
 direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch
 30 hochprozentige wäßrige, ölige oder sonstige Suspensionen
 oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten,
 Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten, durch Versprühen,
 Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen
 angewendet. Die Aufwendungsformen richten sich ganz nach
 35 den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall mög-

01-08-61
16

BASF Aktiengesellschaft

- 14 -

O.Z. 0050/035319

lichst die feinste Verteilung der neuen Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw., stark polare Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen Lösungsmittel gelöst, mittels Haft-, Netz-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind. Als oberflächenaktive Stoffe kommen in Betracht:

Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutynaphthalinsulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanoole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkohol-

01-00-01

17

BASF Aktiengesellschaft

- 15 -

O.Z. 0050/035319

- glykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Poloxyethylenoctylphenylether, ethoxyliertes Isooctylphenol-, Octylphenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfatablaugen und Methylcellulose.
- Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulaten, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kreide, Talkum, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehle, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.
- Für die folgenden Versuche wurden als bekannte Vergleichswirkstoffe die folgenden Verbindungen verwendet.
- N-Trichlormethylthio-phthalimid (Verbindung A),
7-Amino-2-methyl-5-phenyl-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin
(Verbindung B).

D.D.B.O.I.

18

BASF Aktiengesellschaft

- 26 -

O.Z. 0050/035319

Versuch 1

Wirksamkeit gegen Plasmopara viticola

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" werden
5 mit wässriger Spritzbrühe, die 80 % (Gew.-%) Wirkstoff und
20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, be-
sprüht. Um die Wirkungsdauer der Wirkstoffe beurteilen
zu können, werden die Pflanzen nach dem Antrocknen des
Spritzbelages 10 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst
10 dann werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung
von Plasmopara viticola (Rebenperonospora) infiziert. Da-
nach werden die Reben zunächst für 16 Stunden in einer
wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend
für 8 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen
15 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit werden die Pflan-
zen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs aber-
mals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt.
Dann erfolgt die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzaus-
bruches auf den Blattunterseiten. Die Wirkstoffe 1, 5, 10,
20 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 27, 37, 41, 42, 44
zeigten bei Anwendung einer 0,025 %igen Wirkstoffbrühe eine
bessere fungizide Wirkung als die bekannten Vergleichs-
mittel A und B.

25 Beispiele für Zubereitungen sind:

- I. Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung 1 mit
30 10 Gew.-Teilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält
eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster
Tropfen geeignet ist.
- II. 20 Gew.-Teile der Verbindung 5 werden in einer Mi-
schung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen Xylol,
35 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis
10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-mono-ethanol-

BASF Aktiengesellschaft

- 17 -

O.Z. 0050/035319

amin, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

5

III. 20 Gew.-Teile der Verbindung 10 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

10

IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung 11 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfaktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

15

V. 80 Gew.-Teile der Verbindung 37 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-alpha-sulfosäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfosäure aus einer Sulfitablaage und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.

20

VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung 41 werden mit 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

25

35

010683

20

BASF Aktiengesellschaft

- 18 -

O.Z. 0050/035319

5

VII. 30 Gew.-Teile der Verbindung 42 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kiesel-säuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

10

VIII. 40 Gew.-Teile der Verbindung 44 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-form-aldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wässrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine wässrige Dispersion.

20

IX. 20 Teile der Verbindung 1 werden mit 2 Teilen Calcium-salz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fett-alkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölig Dispersion.

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.